

03233000 05070625

COPYRIGHT: 1993, JPO & Japio

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

05070625

[Get Exemplary Drawing](#)

Access PDF of Official Patent *Check for Patent Family Report PDF availability *

* Note: A transactional charge will be incurred for downloading an Official Patent or Patent Family Report. Your acceptance of this charge occurs in a later step in your session. The transactional charge for downloading is outside of customer subscriptions; it is not included in any flat rate packages.

[Order Patent File History / Wrapper from REEDFAX®](#)


March 23, 1993

WATER ABSORBENT RESIN COMPOSITION AND ABSORBER GOODS PRODUCED THEREFROM

INVENTOR: KADOI SHINJI; ITO KIICHI; MAEKAWA NAKO; KATO SUEICHI**APPL-NO:** 03233000**FILED-DATE:** September 12, 1991**ASSIGNEE-AT-ISSUE:** MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD**PUB-TYPE:** March 23, 1993 - Un-examined patent application (A)**PUB-COUNTRY:** Japan (JP)**IPC-MAIN-CL:** C 08K003#36**IPC-ADDL-CL:** C 08K005#54, C 08L101#8**CORE TERMS:** absorb, resin, functional group, composition, absorption, composed, silica**ENGLISH-ABST:**

PURPOSE: To provide the subject composition composed of a specified water absorb resin and a specified silica, excellent in diffusion and absorption ability without reduction of water absorption capacity and useful, e.g. in the fields of medical supplies such as sanitary goods.

CONSTITUTION: An objective composition composed of (A) a water absorb resin such as a carboxylic group-and/or carboxylate group-containing acrylic acid (salt) polymer treated with preferably 0.01- 3wt.% silane coupling agent such as alpha- glycidoxypropyltrimetoxysilane represented by the formula (X is functional group reactive with functional group of water absorb resin; R is organic group; Y is hydrolyzable group; n is 1-3) in the presence of water and (B) preferably 0.1-2.5wt.% ultrafine particle-state silica having -It;=0.05[mu]m, preferably -It;=0.02[mu]m average particle size and having the surface not hydrophobic.

Source: [Legal > Area of Law - By Topic > Patent Law > Patents > Non-U.S. Patents > Patent Abstracts of Japan](#) 
Terms: **5070625** ([Edit Search](#) | [Suggest Terms for My Search](#))

View: Full
Date/Time: Wednesday, December 20, 2006 - 1:27 PM EST



[About LexisNexis](#) | [Terms & Conditions](#)

[Copyright ©](#) 2006 LexisNexis, a division of Reed Elsevier Inc. All rights reserved.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70625

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/36	K A H	7167-4 J		
5/54	K C D	7167-4 J		
C 0 8 L 101/08				

審査請求 未請求 請求項の数2(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平3-233000	(71)出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成3年(1991)9月12日	(72)発明者	角井 伸次 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72)発明者	伊藤 喜一 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72)発明者	前川 直子 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 山本 隆也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吸水性樹脂組成物及びそれを用いてなる吸収性物品

(57)【要約】

【構成】 水の存在下で一般式、 $\text{X R}_{3-n} \text{ S i Y}_n$ (式中、Xは吸水性樹脂の官能基と反応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、nは1～3の整数である)で表されるシランカップリング剤で処理された吸水性樹脂と、平均粒子径が 0.05μ 以下の超微粒子状の、表面が疎水性でないシリカとからなる吸水性樹脂組成物及びそれを用いてなる吸収性物品。

【効果】 本発明の吸水性樹脂組成物は、吸水性樹脂本来の吸水能を損なうことなく、拡散性等の吸収性が大幅に改善された組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水の存在下で一般式

$XR_{3-n}SiY_n$ (式中、Xは吸水性樹脂の官能基と反応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、かつnは1～3の整数である)で表わされるシランカップリング剤で処理されたカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を含有する吸水性樹脂と平均粒子径が0.05 μ 以下の超微粒子状の、表面が疎水性でないシリカとからなる吸水性樹脂組成物。

【請求項2】 水の存在下で一般式

$XR_{3-n}SiY_n$ (式中、Xは吸水性樹脂の官能基と反応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、かつnは1～3の整数である)で表わされるシランカップリング剤で処理されたカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を含有する吸水性樹脂と平均粒子径が0.05 μ 以下の超微粒子状の、表面が疎水性でないシリカとからなる吸水性樹脂組成物を用いてなる吸収性物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、吸水性樹脂組成物及びそれを用いてなる吸収性物品に関するものである。更に詳しくは、本発明は、拡散速度の改良された吸水性樹脂及びそれを用いてなる吸収性に優れた吸収性物品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、吸水性樹脂は、生理用品や紙おむつ等の衛生材料分野のみならず、止水剤、結露防止剤、さらに鮮度保持剤、溶剤脱水剤等の産業用途、緑化、農園芸用途等にも実用化されつつあり、今後、応用範囲はさらに拡大されていくと思われる合成樹脂である。この種の吸水性樹脂としては、澱粉-アクリルニトリルグラフト共重合体の加水分解物、カルボキシメチルセルロース架橋体、ポリアクリル酸(塩)架橋体、アクリル酸(塩)-ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンオキササイド架橋体等が知られている。

【0003】しかしこれらの吸水性樹脂は、そのまゝでは吸水能が低かったり、或は吸水能が高くて吸水速度や拡散速度が遅かったり、水と混合した場合にいわゆる“ままこ”(水膨潤吸水むら)を生ずるなどのために、効率よく吸水を行わせることができず、吸水に長時間を必要とするなどの欠点があった。ここで吸水速度とは樹脂そのものの吸水速度であり、“ままこ”にならないように吸収させた時の速度である、また拡散速度とは樹脂粒子全体への液の拡散性を示し、例えば本発明で後述したような装置で測定した値で、いわゆる“ままこ”になりにくさであり、吸水速度とは異なる。

【0004】吸水性樹脂のこれらの欠点に対して従来からいろいろな改良法が提案されているが、有力な手法として吸水性樹脂表面近傍を特定の架橋剤と反応させたり

特定の化合物で処理することにより、表面近傍の架橋密度を高めたり表面を疎水化したりする方法が知られている。

【0005】例えば、吸水性樹脂を多価グリシジル化合物で処理する方法が特公昭60-18690号公報、特公昭61-48521号公報、特公昭62-16135号公報、特開昭60-147475号公報、特開昭60-163956号公報、特開平2-1841号公報等に開示されており、吸水性樹脂を多価アルコールで処理する方法が特公昭63-19215号公報等に開示されており、又、架橋剤濃度の高いモノマーを吸水性樹脂に含浸させ表面近傍で重合させる方法が特開平1-126314号等に開示されている。また、特開昭61-211305号公報、特開昭61-252212号公報には吸水性樹脂をシランカップリング剤で処理する方法が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らが知る限りでは、従来方法では吸収能力、吸収速度、拡散速度等全てを満足する吸水性樹脂は得られていない。

【0007】発明が解決しようとする課題は、吸水性樹脂の吸水能力を低下させることなく、拡散速度を大巾に改良した吸水性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】

<要旨>本発明は、吸水性樹脂の吸水能力を低下させることなく、拡散速度を大巾に改良した吸水性樹脂組成物を提供するものである。

【0009】本発明者らは、吸水性樹脂の前記の問題点を解決するために種々検討を重ねた結果、水の存在下でシランカップリング剤で処理されたカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を含有する吸水性樹脂とシリカとから得られる吸水性樹脂組成物が前記の問題点を解決することを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、水の存在下で一般式

$XR_{3-n}SiY_n$ (式中、Xは吸水性樹脂の官能基と反応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、かつnは1～3の整数である)で表わされるシランカップリング剤で処理されたカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を含有する吸水性樹脂と平均粒子径が0.05 μ 以下の超微粒子状の、表面が疎水性でないシリカとからなる吸水性樹脂組成物及びそれを用いてなる吸収性物品である。

【0011】【発明の具体的説明】

<吸水性樹脂>

本発明に用いられる吸水性樹脂としては、水の存在下で一般式

$XR_{3-n}SiY_n$ (式中、Xは吸水性樹脂の官能基と反

応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、かつnは1～3の整数である）で表わされるシランカップリング剤で処理されていることが必須条件である。

【0012】本発明でシランカップリング剤で処理される吸水性樹脂としては、カルボキシル基やカルボキシレート基を含有する吸水性樹脂であることが必要である。

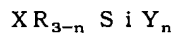
かかる吸水性樹脂の例としては、例えばアクリル酸

(塩) 重合体、メタクリル酸(塩) 重合体、アクリル酸

(塩) /メタクリル酸(塩) 共重合体、でん粉/アクリル酸(塩) グラフト共重合体、でん粉/アクリル酸エステルグラフト共重合体のケン化物、でん粉/メタクリル酸エステルグラフト共重合体のケン化物、アクリル酸エステル/酢酸ビニル共重合体のケン化物、メタクリル酸エステル/酢酸ビニル共重合体のケン化物、でん粉/アクリロニトリルグラフト共重合体のケン化物、でん粉/アクリルアミドグラフト共重合体のケン化物、でん粉/アクリロニトリル/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸グラフト共重合体のケン化物、でん粉/アクリロニトリル/ビニルスルホン酸グラフト共重合体のケン化物等の各重合体の架橋物、更にアクリル酸で架橋されたポリエチレンオキシド、ナトリウムカルボキシメチルセルロースの架橋物等が挙げられる。

【0013】<シランカップリング剤>本発明では前記吸水性樹脂は水の存在下シランカップリング剤で処理されていることが重要な特徴である。

【0014】本発明で使用されるシランカップリング剤は、一般式



(式中、Xは吸水性樹脂の官能基と反応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、nは1～3の整数である) で表される化合物である。ここで吸水性樹脂の官能基と反応しうる官能基Xとしては、例えばグリシジル基、アミノ基及びメルカプト基などを含有する有機基があげられ、有機基Rとしては、例えばメチル基及びエチル基等の低級アルキル基が挙げられ、また加水分解性基Yとしては、例えばアルコキシ基及びアセトキシ基などがあげられる。

【0015】そのシランカップリング剤(I)の例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシ

ルジメチル[3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0016】本発明におけるシランカップリング剤の使用量は、吸水性樹脂の種類、存在せしめる水の量等によっても多少こととなるが、通常、吸水性樹脂に対して0. 001～10重量%、好ましくは0. 01～3重量%である。同使用量が少なすぎると吸水速度及びゲル強度の向上効果が得られなくなるし、多すぎると処理後の樹脂の吸水倍率が低下する。

【0017】また、本発明においてはシランカップリング剤とともに、さらに一般的にシラノール縮合触媒として知られているジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート等を添加して処理をすれば、より効果的に吸水速度の制御された高吸水性ポリマーを得ることができる。このシラノール縮合触媒の使用量は、シランカップリング剤に対して、通常0. 1～500重量%、好ましくは1～100重量%である。

【0018】<水>本発明における吸水性樹脂のシランカップリング剤による処理は、水の存在下で行わせるのを必須とする。水不存在下でシランカップリング剤処理をしても所期の目的を達成することができない。水の存在形態としては、高吸水性ポリマーが予め所定量の水を含有してなるものでも、水を追加添加してなるものでもよい。

【0019】本発明における水の存在量は、高吸水性ポリマーに対して0. 5～300重量%、好ましくは5～100重量%である。水の量が少なすぎると、高吸水性ポリマーが処理時に膨潤状態にならないために、シランカップリング剤との反応が有効に進行せず、処理に長時間を要するなど、工業的実施上の不利となる。また、水の量が多すぎると、得られた樹脂のゲル強度は向上するが、シランカップリング剤による吸水速度の向上効果が低下し、多量のシランカップリング剤が必要となり、樹脂の吸水能も低下する。

【0020】<処理の方法>水の存在下のシランカップリング剤処理は種々の態様において実施することができる。その処理態様例としては、例えば

- ①吸水性樹脂と水とシランカップリング剤との混合物を、攪拌下反応させる方法、
 - ②吸水性樹脂と水とシランカップリング剤との混合物を不活性溶媒中、スラリー状態で反応させる方法、
 - ③吸水性樹脂と水とシランカップリング剤を不活性溶媒中混合し、不活性溶媒を除去後、反応させる方法、
- 等が挙げられる。

【0021】これらの各場合において使用する不活性溶媒として、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；n-ペンタン、n-

ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；四塩化炭素、塩化メチレン、クロロホルム、エチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。これらの不活性溶媒は、1種類を用いてもよいし、2種類以上を適宜に併用してもよい。

【0022】この不活性溶媒の使用量は、吸水性樹脂の種類や不活性溶媒の種類等によっても異なるが、吸水性樹脂に対して、通常5～1000重量%、好ましくは10～500重量%である。不活性溶媒の使用量が少ないと、処理において取り扱う物質量が少なくなり、処理装置等の容積効率がよくなるが、処理時の吸水性樹脂の分散性が悪くなり、吸水性能に分布ができるために、効果的な分散方法が必要となる。また、不活性溶媒の使用量が多すぎると、処理反応が進行しやすくなる反面において、取り扱う物質が多くなり、装置等の容積効率が悪くなり、処理コストが高くなるなど、工業的に不利となる。

【0023】本発明における水の存在下のシランカップリング剤による処理温度は、シランカップリング剤の種類、シラノール縮合触媒の量、不活性溶媒の種類と量、水の存在量、及び吸水性樹脂の種類等によっても異なり、一概に規定できないが、通常20～180℃好ましくは50～150℃の範囲から適宜に選定される。シランカップリング剤による処理時間も、一概に規定できないが、通常0.5～6時間の範囲にある。必要に応じて行われるシランカップリング剤による処理の完結は、処理温度を例えば100℃以上の高温に保持すること、あるいは蒸発により水分を除去することなどにより達成される。シランカップリング剤により処理された樹脂は、そのまま、或は、水分を除去して、場合により不活性溶媒による洗浄が行われる。

【0024】＜超微粒子状シリカ及び組成物＞本発明に用いられる超微粒子状シリカは、平均粒子径が0.05μ以下、好ましくは0.02μ以下の範囲のものである。平均粒子径が0.05μを越えると拡散速度の向上効果が得られにくく、本発明の効果を充分に発揮させるためには、添加量を増やさねばならず、経済的に不利となる。

【0025】シランカップリング剤で処理された吸水性樹脂と超微粒子状シリカとの混合比率は、吸水性樹脂の粒径や形状によっても異なるが、吸水性樹脂に対して、通常0.05～5重量%、好ましくは0.1～2.5重量%である。超微粒子状シリカの混合量が0.05重量%未満の場合には、十分な効果が得られない。また5重量%を越える場合には、添加量に見合った効果が得られず、吸水性を損なうこともある。また超微粒子状シリカでも、表面を疎水化してあると、拡散速度の向上効果が得られず、逆に拡散速度を損なうこともある。またシリカでなく他の無機粉末を用いた場合にも拡散速度の向上

効果は得られない。

【0026】本発明による組成物は、例えば上記の吸水性樹脂に、上記特定の超微粒子状シリカの所定量を好ましくは均一に混合分散させることにより得ることができる。混合分散は、従来公知の種々の方法ないし手段により行うことができるが、一般的に粉末混合に用いられる混合機を用いれば容易に行うことができる。なお、本発明の目的と効果を著しく損わない限り、本発明による組成物に芳香剤、脱臭剤、キレート化剤、殺菌剤等のような第三成分を添加することを排除するものではない。

【0027】このようにして得られる本発明組成物は、吸水性樹脂本来の吸水諸性能を損なうことなく、拡散速度を大幅に改良したものである。各種衛生材料特に使い捨ておむつや生理用品等に代表される吸収性物品に有効に使用できる。

【0028】＜吸収性物品＞本発明による吸水性樹脂組成物を用いる吸収性物品としては、本発明で後述するような簡単なものから、市販されているものまで、すべての吸収性物品に採用することができる。その一例として使い捨ておむつのを挙げると、その構造は表面に液透過性シート、裏面に液不透過性シートからなる使い捨ておむつであり、両シートの上に位置する吸水性樹脂を含有する吸水層を設けたものである。

【0029】この吸水層としては、

- ①シート状に加工された2枚の綿状パルプの間に、吸水性樹脂を均一に散布し、この綿状パルプをエンボス加工し、ティッシュでくるんだ吸水層、
 - ②綿状パルプと吸水性樹脂を均一に混合し、それをティッシュでくるみ、その上に綿状パルプを配し、さらにそれをティッシュでくるんだ吸水層、
 - ③シート状に加工された3枚の綿状パルプの間に、吸水性樹脂を均一に2層に散布し、この綿状パルプをエンボス加工し、ティッシュでくるんだ吸水層、
 - ④シート状に加工された綿状パルプの間に、吸水性樹脂を均一に散布し、その上にティッシュを配し、もう一枚の綿状パルプを載せエンボス加工し、ティッシュでくるんだ吸水層、
- 等を挙げることができる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、吸水性樹脂組成物の人工尿吸収能、拡散速度は以下の方法に従い測定した。又、吸水性樹脂組成物を用いてなる吸収性物品についての評価は下記のおむつ構成体について、人工尿による吸収時間、戻り量及び拡散性を測定し、行なった。

【0031】＜人工尿組成＞

尿素	1.94%
塩化ナトリウム	0.80%
塩化カルシウム	0.06%

硫酸マグネシウム 0.11%
純水 97.09%

【0032】<人工尿吸水能>吸水性樹脂1gを250メッシュのナイロン袋(20cm×10cmの大きさ)に入れ、1リットルの上記組成を有する人工尿に30分浸漬する。(同時にブランクのナイロン袋も浸漬する)30分後、ナイロン袋を引き上げ15分水切り後重量測定をし、ブランク補正して、吸水性樹脂1gが吸水した人工尿の重量を吸液量とした。

【0033】<拡散速度>第1図に示す装置を用いて測定した。吸水性樹脂1.0gを小穴のあいた支持板の上の不織布上に置く。下面より人工尿と接触させたときに吸水性樹脂が人工尿を吸水する量を測定した。開始後2分間に吸収した人工尿の量をもって拡散速度とした。各吸水性樹脂組成物の人工尿吸水能、拡散速度を表-2に示す。

【0034】<吸収性物品についての評価>シート状に加工された綿状パルプ(坪量150g/m²、350cm×120cmの大きさ)を2枚用意し、この間に、各種吸水性樹脂または吸水性樹脂組成物5gを均一に散布し、この綿状パルプをエンボス加工し吸水層を構成した。この吸水層を2枚のティッシュ(坪量20g/m²、350cm×120cmの大きさ)で挟み、下にポリエチレンシート、上に市販のおむつより取り外したトップシートを載せ、ポリエチレンシートとトップシートとをヒートシールすることにより、吸収体を作成した。

【0035】この後に、中央部から50mlの人工尿を3回(合計150ml)30分間隔で吸収させ、(3回目の吸収に要した時間を測定し吸収時間とした)60分後に50g/cm²の圧力で3分間に戻ってくる人工尿を濾紙に吸収させ、吸収された人工尿を戻り量とした。戻り量測定後吸収体中の吸水性樹脂層での人工尿の拡散距離を測定し、拡散性とした。吸収時間、戻り量、拡散性の3つのおむつ構成体の評価を表-2に示した。

【0036】<製造例1>攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量500mlの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン121gを入れ、ソルビタンモノステアレート0.9gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹き込み、溶存酸素を追い出した。

【0037】別に、容量300mlのコニカルビーカー中でアクリル酸45gと水6.4gとの混合液に、氷冷下、水酸化ナトリウムの25%水溶液70.0gを加えて、カルボキシル基の70%を中和した。この場合の水溶液に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として45重量%に相当する。次いで、架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.0048g、次亜リン酸ナトリウム0.0109g、及び重合開始剤として過硫酸カリウム0.0312gを加えて溶解させた後、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。

【0038】前記の四つ口丸底フラスコの内容物に、この容量300mlのコニカルビーカーの内容物を添加し、攪拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせながら油浴によりフラスコ内温を昇温させたところ、55℃付近に達してから内温が急激に上昇し、数分後に75℃に達した。次いで、その内温を65~70℃に保持し、且つ攪拌しながら1時間反応させた。尚、攪拌は250rpmで行った。

【0039】1時間反応後、攪拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。得られた樹脂を減圧乾燥器に移し、80~90℃に加熱して乾燥させ、さらさらとした吸水性樹脂Aを得た。

【0040】<製造例2>製造例1で重合して得られた樹脂を取り出すことなく、1時間重合後、続けて油浴を100℃に昇温し4時間かけて共沸脱水を行った。攪拌を停止すると樹脂粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。得られた湿潤樹脂の含水率を分析した結果、22重量%であった。

【0041】次に、回転子を入れた、内容量200mlのナス型フラスコに、この湿潤ポリマー60g(乾燥ポリマー量50g)と、シクロヘキサン60g、シランカップリング剤として、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.025g(対ポリマー0.05重量%)、およびシラノール縮合触媒としてジ-n-ブチル錫ジラウレート0.05g(対シランカップリング剤200重量%)とを添加、混合し、60℃で30分処理後、105℃に昇温後1時間処理した。得られた樹脂を減圧乾燥機に移し、80~90℃に加熱して乾燥させ、さらさらとした吸水性樹脂Bを得た。

【0042】<製造例3>製造例1で重合して得られた樹脂50gにメタノール50gを加えて攪拌下に、水10gとエチレングリコールジグリシジルエーテル0.05gとの混合液を添加混合し、エバポレーターに装着し105℃に昇温後1時間処理した。得られた樹脂を減圧乾燥機に移し、80~90℃に加熱して乾燥させ、さらさらとした吸水性樹脂Cを得た。

【0043】<製造例4>攪拌機、還流冷却機、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量500mlの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン121gを入れ、ソルビタンモノステアレート(HLB4.7)0.9gを添加して溶解させた後、窒素ガスを吹き込み、溶存酸素を追い出した。

【0044】別に、容量300mlのコニカルビーカー中でアクリル酸30gと水44.7gとの混合液に、氷冷下、水酸化ナトリウムの25%水溶液46.7gを加えて、カルボキシル基の70%を中和した。この場合の水溶液に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として45重量%に相当する。次いで、架橋剤として

N, N'-メチレンビスアクリルアミド 0.042 g 及び重合開始剤として過硫酸カリウム 0.104 g を加えて溶解させた後、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。

【0045】前記の四つ口丸底フラスコの内容物に、この容量 300 ml のコニカルビーカーの内容物を添加し、攪拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせながら油浴によりフラスコ内温を昇温させたところ、55℃付近に達してから内温が急激に上昇し、数分後に73℃に達した。次いで、その内温を65～70℃に保持し、且つ攪拌しながら1時間反応させた。尚、攪拌は250 rpmで行った。

【0046】1時間反応後、攪拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。得られた樹脂を減圧乾燥機に移し、80～90℃に加熱して乾燥させ、さらさらとした吸水性樹脂Dを得た。

【0047】<製造例5>製造例4で重合して得られた樹脂を取り出すことなく、1時間重合後、続けて油浴を100℃に昇温し4時間かけて共沸脱水を行った。攪拌を停止すると樹脂粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。得られた湿潤樹脂の含水率を分析した結果、17重量%であった。次に、回転子を入れた、内容量200 ml のナス型フラスコに、この湿潤ポリマー60 g (乾燥ポリマー量50 g) と、シクロヘキサン60 g、シランカップリング剤として、γ-グリシドキシプロピ

ルトリメトキシシラン0.025 g (対ポリマー0.05重量%)、およびシラノール縮合触媒としてジ-n-ブチル錫ジラウレート0.05 g (対シランカップリング剤200重量%)とを添加、混合し、60℃で30分処理後、105℃に昇温後1時間処理した。得られた樹脂を減圧乾燥機に移し、80～90℃に加熱して乾燥させ、さらさらとした吸水性樹脂Eを得た。

【0048】<製造例6>製造例1で重合して得られた樹脂50 g にメタノール50 g を加えて攪拌下に、水10 g とエチレングリコールジグリシジルエーテル0.05 g との混合液を添加混合し、エバポレーターに装着し105℃に昇温後1時間処理した。得られた樹脂を減圧乾燥機に移し、80～90℃に加熱して乾燥させ、さらさらとした吸水性樹脂Fを得た。

【0049】<実施例1～10及び比較例1～13>前記製造例1～6で得られた吸水性樹脂A～F (100 g) に各種超微粒子状シリカやその他の無機粉末を表-1に示した量で加え、均一に混合し、吸水性樹脂組成物を調製した。使用した吸水性樹脂、超微粒子状シリカ又はその他の無機粉末の種類及び混合量は表-1に示される通りである。

【0050】また、表-2は、表-1の吸水性樹脂組成物又は吸水性樹脂の人工尿吸水能、拡散速度及び該樹脂組成物又は該樹脂を用いてなる吸収性物品の吸収時間、戻り量、拡散性を測定した結果を示すものである。

【0051】

【表1】

表-1

	吸水性樹脂 (100g)	超微粒子状シリカ又はその他の無機粉末		
		種 類	平均粒子径 (μ)	添加量 (g)
実施例 1	B	商品名: アエロジル MOX80	0.03	1.0
2	B	商品名: アエロジル OX50	0.04	1.0
3	B	商品名: アエロジル 130	0.016	1.0
4	B	商品名: アエロジル 200	0.012	1.0
5	B	商品名: アエロジル 300	0.007	1.0
6	B	商品名: アエロジル 380	0.007	1.0
7	E	商品名: アエロジル 200	0.012	0.3
8	E	商品名: アエロジル 200	0.012	0.5
9	E	商品名: アエロジル 200	0.012	2.0
10	E	商品名: アエロジル 300	0.007	2.0
比較例 1	A	—	—	—
2	B	—	—	—
3	C	—	—	—
4	D	—	—	—
5	E	—	—	—
6	F	—	—	—
7	A	商品名: サイロイド 244	1.8	1.0
8	A	商品名: アエロジル 200	0.012	1.0
9	B	商品名: サイロイド 63	6	1.0
10	C	商品名: アエロジル 200	0.012	1.0
11	D	商品名: アエロジル 200	0.012	1.0
12	E	商品名: アエロジル R-972	0.016	1.0
13	F	商品名: 二酸化チタン P-25	0.021	1.0

各種アエロジルは日本アエロジル社製

各種サイロイドは富士デヴィソン化学社製

商品名 二酸化チタン P-25はデグサ社製

【0052】

【表2】

表-2

	人工尿吸水能 (g/g)	拡散速度 (g/g)	吸収性物品についての評価		
			吸収時間(秒)	戻り量(g)	拡散性(mm)
実施例1	52	40	31	0.20	205
2	52	36	33	0.28	220
3	51	42	30	0.39	210
4	52	47	25	0.50	225
5	51	46	25	0.15	200
6	53	44	27	0.22	230
7	37	29	37	0.98	250
8	36	33	35	1.55	245
9	37	35	35	1.30	250
10	37	35	36	1.50	240
比較例1	59	18	61	0.31	240
2	52	25	58	0.40	235
3	48	23	57	0.35	230
4	39	13	49	2.01	240
5	35	26	47	1.04	255
6	37	25	45	1.18	260
7	60	19	71	0.38	205
8	59	20	70	0.37	210
9	52	27	60	0.28	205
10	47	26	62	0.39	215
11	38	15	49	0.92	250
12	36	6	49	2.09	245
13	37	25	50	1.71	255

【0053】

【発明の効果】本発明による吸収性樹脂組成物は、吸収性樹脂の吸水能力を低下させることなく、拡散速度が大巾に改良されたものであり、また、それを用いてなる吸収性物品は優れた吸収性を示す。

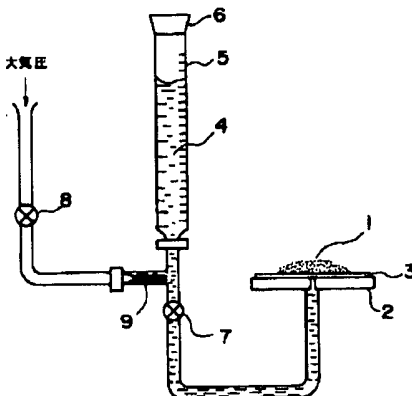
【図面の簡単な説明】

【図1】高吸水性ポリマーの吸水速度を測定するために用いた装置の概略を示す図。

【符号の説明】

- 1 高吸水性ポリマー (1g)
- 2 小穴の開いた支持板
- 3 不織布
- 4 人工尿
- 5 ビューレット
- 6 ゴム栓
- 7 バルブ
- 8 バルブ
- 9 空気入口

【图 1】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 末一
三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内